

PCT/JP 99/03806

09.08.99

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 27 SEP 1999

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1998年11月 2日

出願番号

Application Number:

平成10年特許願第311618号

出願人

Applicant(s):

大日本印刷株式会社

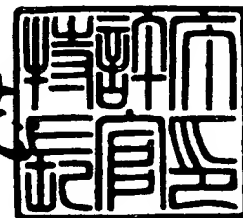
**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年 8月27日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

伴佐山 建志



出証番号 出証特平11-3059896

【書類名】 特許願
【整理番号】 DN98P103
【提出日】 平成10年11月 2日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 B32B 27/00
【発明の名称】 化粧シート
【請求項の数】 3
【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

【氏名】 高橋 一弘

【特許出願人】

【識別番号】 000002897

【氏名又は名称】 大日本印刷株式会社

【代表者】 北島 義俊

【代理人】

【識別番号】 100096600

【弁理士】

【氏名又は名称】 土井 育郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010009

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9005921

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 化粧シート

【特許請求の範囲】

【請求項1】 紙基材に少なくとも、印刷層、シーラー層、架橋性樹脂トップ層を積層した化粧シートであって、架橋性樹脂トップ層のグロス値（75°）が10～50の範囲に入る時、動摩擦係数を0.3～0.6の間に調整したことを特徴とする化粧シート。

【請求項2】 印刷層が着色ベタ層と絵柄層のいずれか一方又は両方からなる請求項1に記載の化粧シート。

【請求項3】 シーラー層中に艶消し剤を含有する請求項1又は2に記載の化粧シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、各種家具や建築内装材などの表面に装飾或いは表面保護の目的で貼着して使用される化粧シートに関するものである。

【0002】

【発明が解決しようとする課題】

従来、この種の化粧シートとして、薄葉紙等の紙基材に通常の絵柄印刷層を形成した後、電離放射線硬化性樹脂、熱硬化性樹脂等からなる架橋性樹脂トップ層を形成したものが知られている。

【0003】

上記のような化粧シートにおける架橋性樹脂トップ層を艶消しにする場合、樹脂の膜厚よりも艶消し剤の粒径を大きくし、しかも添加量も多くするため、滑り性が悪くなるという問題がある。このため、ラミネート化粧板の加工時に表面性能は良いのに傷が発生するといった問題や、化粧板を滑らしながら搬送することができなかったり、また無理に搬送しようとする表面のザラツキにより裏面のウレタンコート紙を傷つけてしまうといった問題があった。

【0004】

本発明は、上記のような問題点に鑑みてなされたものであって、その目的とするところは、架橋性樹脂トップ層を有する化粧シートであって、艶消しが良好でありながらも滑り性の改善された化粧シートを提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するため、本発明の化粧シートは、紙基材に少なくとも、印刷層、シーラー層、架橋性樹脂トップ層を積層した化粧シートであって、架橋性樹脂トップ層のグロス値（ 75° ）が $10 \sim 50$ の範囲に入る時、動摩擦係数を $0.3 \sim 0.6$ の間に調整したことを特徴とするものであり、印刷層は、着色ベタ層と絵柄層のいずれか一方又は両方により構成する。

【0006】

【発明の実施の形態】

図1は本発明に係る化粧シートを説明するための層構成図である。図示のように、化粧シートは、紙基材1に印刷層2（この例では着色ベタ層3と絵柄層4）を形成し、それを覆ってシーラー層5を形成してから、架橋性樹脂トップ層6を形成することで作製される。そして、この化粧シートは、前記したように、架橋性樹脂トップ層6のグロス値（ 75° ）が $10 \sim 50$ の範囲に入る時、動摩擦係数を $0.3 \sim 0.6$ の間に調整している。

【0007】

グロス値は公知であり、本発明では測定にガードナー社の「 75° グロス計」を使用している。また、動摩擦係数も公知であり、本発明では測定にIMASS社の「Slip/Peel Tester SP-102C-3M90」を使用している。

【0008】

上記構成の化粧シートは、架橋性樹脂トップ層の下層にシーラー層を設けたことにより、小粒径の艶消し剤を架橋性樹脂トップ層に少量添加するだけで十分に艶消しが可能となる。そして、表面の艶が良好な状態である時、すなわちグロス値（ 75° ）が $10 \sim 50$ の範囲に入る時、動摩擦係数を 0.6 以下にすることができた。これにより、表面の耐摩耗性が良好で、かつ滑り性が良好な状態を保

つことができる。ただし、0.3以下であると、化粧板を積み重ねた際に滑り過ぎて落下する危険性があるので、動摩擦係数を0.3～0.6の間になるように調整した。

【0009】

紙基材としては、薄葉紙、樹脂混抄紙、チタン紙等の化粧紙用原紙が使用可能である。

【0010】

印刷層は、着色ベタ層と絵柄層のいずれか一方で構成してもよいし、両方で形成してもよい。

【0011】

トップ層の架橋性樹脂としては、電離放射線硬化性樹脂または熱硬化性樹脂（常温硬化型樹脂、2液反応硬化型樹脂を含む）等の従来公知の化粧材の架橋性樹脂として用いられる樹脂が使用できる。中でも、電離放射線硬化性樹脂が硬化速度が速く作業性も良好であり、しかも柔軟性や硬度等の樹脂の物性の調節も容易である。これら架橋性樹脂は、未架橋状態で球状粒子を分散させて塗工した後、架橋により硬化させて塗膜が形成される。架橋性樹脂は、その架橋密度が高くなるほど耐摩耗性は向上するが、柔軟性は低下する。そのため、架橋性樹脂の架橋密度は、化粧シートの用途等によって耐摩耗性と柔軟性に応じて、基材の種類等と合わせて適宜選定するのが好ましい。

【0012】

架橋性樹脂として用いられる電離放射線硬化性樹脂は、具体的には、分子中に重合性不飽和結合またはエポキシ基を有するプレポリマー、オリゴマー、及び／又はモノマーを適宜混合したものである。なお、ここで電離放射線とは、電磁波又は荷電粒子線のうち分子を重合或いは架橋し得るエネルギー量子を有するものを指し、通常は、紫外線又は電子線が用いられる。

【0013】

上記プレポリマー、オリゴマーの例としては、不飽和ジカルボン酸と多価アルコールの縮合物等の不飽和ポリエステル類、ポリエステルメタクリレート、ポリエーテルメタクリレート、ポリオールメタクリレート、メラミンメタクリレート

等のメタクリレート類、ポリエステルアクリレート、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、ポリエーテルアクリレート、ポリオールアクリレート、メラミンアクリレート等のアクリレート、カチオン重合型エポキシ化合物等が挙げられる。

【0014】

上記モノマーの例としては、スチレン、 α -メチルスチレン等のスチレン系モノマー、アクリル酸メチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸メトキシエチル、アクリル酸ブトキシエチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸メトキシブチル、アクリル酸フェニル等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸メトキシエチル、メタクリル酸エトキシメチル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ラウリル等のメタクリル酸エステル類、アクリル酸-2-(N,N-ジエチルアミノ)エチル、メタクリル酸-2-(N,N-ジエチルアミノ)エチル、アクリル酸-2-(N,N-ジベンジルアミノ)メチル、アクリル酸-2-(N,N-ジエチルアミノ)プロピル等の不飽和置換の置換アミノアルコールエステル類、アクリルアミド、メタクリルアミド等の不飽和カルボン酸アミド、エチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート等の化合物、ジプロピレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート等の多官能性化合物、及び／又は分子中に2個以上のチオール基を有するポリチオール化合物、例えばトリメチロールプロパントリチオグリコレート、トリメチロールプロパントリチオプロピレート、ペンタエリスリトールテトラチオグリコール等が挙げられる。

【0015】

通常、上記モノマーとしては、以上の化合物を必要に応じて1種若しくは2種以上を混合して用いるが、電離放射線硬化性樹脂に通常の塗工適性を付与するため、前記のプレポリマー又はオリゴマー5重量%以上、前記モノマー及び／又はポリチオール化合物を95重量%以下とするのが好ましい。

【0016】

電離放射線硬化性樹脂を塗布し、硬化させたときの可撓性が要求されるときは、モノマー量を減らすか、官能基の数が1又は2のアクリレートモノマーを使用するとよい。電離放射線硬化性樹脂を塗布し、硬化させた時の耐摩耗性、耐熱性、耐溶剤性が要求されるときは、官能基の数が3つ以上のアクリレートモノマーを使う等、電離放射線硬化性樹脂の設計が可能である。ここで、官能基が1のものとして、2-ヒドロシアクリレート、2-ヘキシルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレートが挙げられる。官能基が3以上のものとして、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等が挙げられる。

【0017】

電離放射線硬化性樹脂を塗布し、硬化させたときの可撓性や表面硬度等の物性を調整するため、電離放射線硬化性樹脂に、電離放射線では硬化しない樹脂を添加することもできる。具体的な樹脂の例としては次のものがある。ポリウレタン樹脂、セルロース樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂等の熱可塑性樹脂である。中でも、ポリウレタン樹脂、セルロース樹脂、ポリビニルブチラル樹脂等の添加が可撓性の点から好ましい。

【0018】

電離放射線硬化性樹脂の塗布後の硬化が紫外線照射により行われるときは、光重合開始剤や光重合促進剤を添加する。光重合開始剤としては、ラジカル重合性不飽和基を有する樹脂の場合は、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、チオキサントン類、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル等を単独又は混合して用いる。また、カチオン重合性官能基を有する樹脂系の場合は、光重合開始剤として、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族スルホニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、メタセロン化合物、ベンゾインスルホン酸エステル等を単独又は混合物として用いる。光重合開始剤の添加量は、電離放射線硬化性樹脂100重量部に対して0.1～10重量部である。

【0019】

架橋性樹脂として用いられる熱硬化性樹脂は、具体的には、フェノール樹脂、尿素樹脂、ジアリルフタレート樹脂、メラミン樹脂、グアナミン樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂、ポリウレタン樹脂（2液型ポリウレタンも含む）、エポキシ樹脂、アミノアルキッド樹脂、メラミン-尿素共縮合樹脂、珪素樹脂、ポリシロキサン樹脂等がある。これらに必要な応じて架橋剤、重合開始剤等の硬化剤、重合促進剤を添加して用いる。上記の硬化剤として、通常、イソシアネート又は有機スルホン酸塩が不飽和ポリエステル系樹脂ポリウレタン系樹脂に、アミンがエポキシ樹脂に、メチルエチルケトンパーオキサイド等の過酸化物やアゾイソブチルニトリル等のラジカル開始剤が不飽和ポリエステル等によく使用される。

【0020】

上記のイソシアネートとしては、2価以上の脂肪族又は芳香族イソシアネートを使用できるが、熱変色防止、耐侯性の点から脂肪族イソシアネートが望ましい。具体的なイソシアネートとして、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサンメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等が挙げられる。

【0021】

上記の2液型ポリウレタンとしては、その分子構造中に水酸基を平均して2個以上有するポリオール化合物からなる第1液と、ポリイソシアネート化合物からなる第2液とを、水酸基とイソシアネート基の当量比が0.7～1.5になるように配合したものが挙げられる。

【0022】

上記のエポキシ樹脂としては、その分子構造中にエポキシ基を平均2個以上有するエポキシ樹脂とエポキシ基と反応する活性水素を1分子中に3個以上有するモノー、又はポリーアミンとをエポキシ樹脂のエポキシ当量とモノー、又はポリアミンの活性水素当量の比が、0.7～1.5になるように配合したものが挙げられる。

【0023】

印刷層とトップ層の間に設けるシーラー層には、公知の合成樹脂が使用可能で

ある。好ましくは、アクリル樹脂、ブチラル樹脂、ウレタン樹脂等であるが、トップ層の架橋性樹脂に電離放射線硬化性樹脂を使用する場合、その密着性及び物性面からブチラル樹脂／ウレタン樹脂を使用するのがよい。

【0024】

シーラー層には必要に応じて艶消し剤を含有させる。この艶消し剤としては、公知の無機或いは有機フィラーが使用可能である。例えば、シリカ、アルミナ、シリコン樹脂等の無機粒子、フェノール樹脂、ポリエチレン等の有機材料のパウダー又はビーズが用いられる。特に、粒径 $1\sim 10\mu\text{m}$ のシリカがインキの分散安定性、物性面で優れているので好ましい。

【0025】

【実施例】

(実施例1)

厚さ $30\mu\text{m}$ の建材用薄葉紙(三興製紙製「FLEX30」)に、アクリル硝化綿混合系をバインダーとするグラビアインキ(インクテック製「HAT」)を用いて着色ベタ層と絵柄層を印刷した。次に、下記組成Aの昭和インク製「BUBプライマー2液」を用いて54線で2ベタ($2\mu\text{m}$)印刷を行ってシーラー層を形成した。

【0026】

<組成A>

主剤：ブチラル／アクリルポリオール／シリカ＝10／5／1

硬化剤：イソシアネート

主剤／硬化剤＝100部／5部

【0027】

次いで、シーラー層の上に、下記組成Bの大日精化製「EB256」をグラビア印刷にて $5\text{g}/\text{m}^2$ (dry)で塗工した後、電子線を 3Mrad (175kV)照射し、シーラー層上にトップ層を形成して化粧シートを得た。

【0028】

<組成B>

電離放射線硬化性樹脂：アクリレートモノマー

艶消し剤：シリカ（平均粒径 $7\ \mu\text{m}$ ）

滑剤：シリコンアクリレート、シリコンオイル、ワックス

電離放射線硬化性樹脂／艶消し剤／滑剤＝100部／15部／10部

【0029】

（実施例2）

実施例1において「EB256」のシリカ量を5部にした以外は実施例1と同様にして化粧シートを得た。

【0030】

（比較例1）

実施例1においてシーラー層を形成せず、その他は実施例1と同様にして化粧シートを得た。

【0031】

（比較例2）

実施例1において「EB256」を $10\ \mu\text{m}$ の厚さでコートした以外は実施例1と同様にして化粧シートを得た。

【0032】

（比較例3）

実施例1において「EB256」のシリカを平均粒径 $12\ \mu\text{m}$ のものに変え、 $10\ \mu\text{m}$ の厚さでコートした以外は実施例1と同様にして化粧シートを得た。

【0033】

（比較例4）

実施例1において「EB256」のシリカを平均粒径 $10\ \mu\text{m}$ のものに変え、 $5\ \mu\text{m}$ の厚さでコートした以外は実施例1と同様にして化粧シートを得た。

【0034】

（比較例5）

実施例1において「BUBプライマー2液」のシリカを除いた以外は実施例1と同様にして化粧シートを得た。

【0035】

（物性試験結果）

実施例 1, 2 及び比較例 1~5 で得られたそれぞれの化粧シートについて、動摩擦係数とグロス値 (75°) を測定するとともに、JAS 特殊合板 C 試験により摩耗性の評価を行った。この試験は、軟質摩耗輪 CS17 を 1000 g 荷重にて測定し、絵柄が半分取られた回数で評価するものである。得られた結果は表 1 に示す。

【0036】

【表 1】

サンプル	動摩擦係数	グロス値 (75°)	摩 耗 性
実施例 1	0.40	30	1000 回
実施例 2	0.35	50	1000 回
比較例 1	0.80	20	300 回
比較例 2	0.20	80	1600 回
比較例 3	0.75	30	1600 回
比較例 4	0.90	30	1000 回
比較例 5	0.40	70	1000 回

【0037】

表 1 に示されるように、トップ層のグロス値 (75°) が 10~50 の範囲に入る時、動摩擦係数を 0.3~0.6 の間に調整したものが、耐摩耗性も良好であることが分かる。

【0038】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明は、架橋性樹脂トップ層を有する化粧シートにおいて、架橋性樹脂トップ層の下層にシーラー層を設けることにより、架橋性樹脂トップ層のグロス値 (75°) が 10~50 の範囲に入る時、動摩擦係数を 0.3~0.6 の間に調整したことにより、艶消しが良好でありながらも滑り性の改善された化粧シートを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

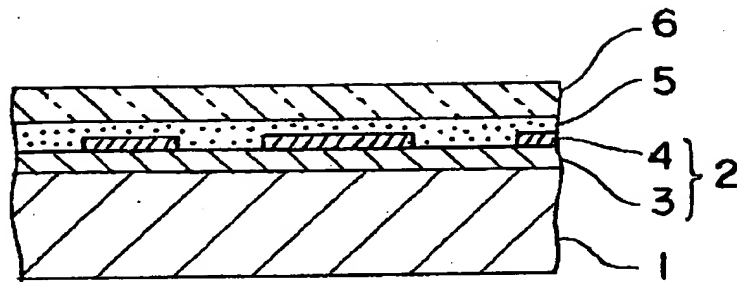
本発明に係る化粧シートを説明するための層構成図である。

【符号の説明】

- 1 紙基材
- 2 印刷層
- 3 着色ベタ層
- 4 柄層
- 5 シーラー層
- 6 架橋性樹脂トップ層

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 架橋性樹脂トップ層を有する化粧シートであって、艶消しが良好でありながらも滑り性の改善された化粧シートを提供する。

【解決手段】 紙基材 1 に少なくとも、印刷層 2、シーラー層 5、架橋性樹脂トップ層 6 を積層した化粧シートであって、架橋性樹脂トップ層 6 のグロス値（ 75° ）が 10～50 の範囲に入る時、動摩擦係数を 0.3～0.6 の間に調整する。印刷層 2 は着色ベタ層 3 と絵柄層 4 のいずれか一方又は両方からなる。グロス着色がこの範囲に入ることによって艶消しが良好であり、動摩擦係数がこの範囲に入ることによって滑り性が良好であり、しかもこのように調整した化粧シートは耐摩耗性も良好となる。

【選択図】 図 1

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】
【識別番号】 000002897
【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
【氏名又は名称】 大日本印刷株式会社
【代理人】 申請人
【識別番号】 100096600
【住所又は居所】 東京都千代田区九段北4丁目1番26号 第一稲穂
ビル2階 土井特許事務所
【氏名又は名称】 土井 育郎

特平 10-311618

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002897]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

氏 名 大日本印刷株式会社